

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

DOCKET NO.: 213301US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: MAAS Heiko et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP00/02416

INTERNATIONAL FILING DATE: March 17, 2000

FOR: PROCESS FOR THE PREPARATION OF SURFACTANT ALCOHOLS AND SURFACTANT ALCOHOL ETHERS, THE PREPARED PRODUCTS AND THEIR USE

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Germany	199 12 418.3	19 March 1999

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP00/02416. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423



22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 1/97)



BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EP00/02416

09/926168

**PRIORITY
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

REC'D	02 MAY 2000
WIPO	PCT

Bescheinigung

④

Die BASF Aktiengesellschaft in Ludwigshafen/Deutschland hat eine
Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Verfahren zur Herstellung von Tensidalkoholen und
Tensidalkoholethern, die hergestellten Produkte und
ihre Verwendung"

am 19. März 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprüngli-
chen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole
C 07 C, C 07 F und C 08 G der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 23. März 2000

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Aktenzeichen: 199 12 418.3



Dziatzen

5 **Verfahren zur Herstellung von Tensidalkoholen und Tensidalkoholethern, die
 hergestellten Produkte und ihre Verwendung**

10 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Tensidalkoholen
 und Tensidalkoholethern, die sich u.a. sehr gut als Tenside bzw. zur Herstellung von
 Tensiden eignen. Dabei werden, ausgehend von Olefingemischen mit einem definierten
 Mindestgehalt linearer Hexene Gemische mit einem überwiegenden Anteil verzweigter
 Dodecene hergestellt, die anschließend zu Tensidalkoholen derivatisiert und danach
15 gegebenenfalls alkoxyliert werden.

 Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung der Tensidalkohole und Tensidalkoholether
 zur Herstellung von Tensiden durch Glycosidierung oder Polyglycosidierung,
 Sulfatierung oder Phosphatierung.

20 Fettalkohole mit Kettenlängen von C_8 bis C_{18} werden zur Herstellung von nichtionischen
 Tensiden eingesetzt. Diese werden mit Alkylenoxiden zu den entsprechenden Fettalkoho-
 lethoxilaten umgesetzt. (Kap. 2.3 in: Kosswig/Stache, "Die Tenside", Carl Hanser
 Verlag, München Wien (1993)). Dabei beeinflusst die Kettenlänge des Fettalkohols
 unterschiedliche Tensideigenschaften wie z.B. Netzvermögen, Schaumbildung, Fettlöse-
25 vermögen, Reinigungskraft.

 Fettalkohole mit Kettenlängen von C_8 bis C_{18} können auch zur Herstellung von anioni-
 schen Tensiden, wie Alkylphosphaten und Alkyletherphosphaten genutzt werden.
 Anstelle von Phosphaten können auch die entsprechenden Sulfate hergestellt werden.
 (Kap. 2.2 in: Kosswig/Stache, "Die Tenside", Carl Hanser Verlag, München Wien
30 (1993)).

 Solche Fettalkohole sind aus nativen Quellen zugänglich, z.B. aus Fetten und Ölen, oder
 aber auf synthetischem Weg durch Aufbau aus Bausteinen mit einer geringeren Zahl an
 Kohlenstoffatomen. Eine Variante dabei ist die Dimerisierung eines Olefins zu einem

Produkt mit doppelter Anzahl von Kohlenstoffatomen und seine Funktionalisierung zu einem Alkohol.

Lineare Olefine geeigneter Kettenlänge sind zur Zeit hauptsächlich nach zwei Verfahren zugänglich:

Bei der Fischer-Tropsch-Synthese fallen neben Paraffinen Olefinisomeren-Gemische als Koppelprodukte an.

Als weitere Quelle für die Gewinnung geeigneter Olefine in technischem Umfang hat sich die Ethylen-Oligomerisierung etabliert. Hierbei kommen sowohl Aluminiumalkyle als Katalysatoren zum Einsatz als auch homogene Nickel-Katalysatoren, wie im Falle des bekannten SHOP-Prozesses der Firma Shell (Weissermel/Arpe, Industrielle organische Chemie).

Olefinfraktionen geeigneter Kettenlänge werden zu Tensidalkoholen weiterverarbeitet. Die Verwendung von Ethylen hat den Nachteil hoher Einsatzstoff-Kosten für den Monomerbaustein. Verfahren zur Herstellung von Tensiden, die auf Ethylen als Ausgangsmaterial basieren, sind daher wirtschaftlich kritisch.

Zur Dimerisierung von Olefinen ist eine Reihe von Verfahren bekannt. So kann die Reaktion an einem heterogenen Kobaltoxid/Kohle-Katalysator durchgeführt werden (FR-A-1 403 273), in Gegenwart von Säuren wie Schwefel- oder Phosphorsäure (FR 964 922), Aluminiumalkyl-katalysiert (WO 97/16398), oder mit einem homogen gelösten Nickelkomplex-Katalysator (US-A-4 069 273). Nach den Angaben der US-A-4 069 273 erhält man bei der Verwendung dieser Nickelkomplex-Katalysatoren - wobei als Komplexbildner 1,5-Cyclooctadien oder 1,1,1,5,5,5 Hexafluorpentan-2,4-dion eingesetzt werden - hochgradig lineare Olefine mit hohem Anteil an Dimerisierungsprodukten.

In der FR-A-1 274 529 wird die durch Lewis-Säuren katalysierte Dimerisierung Methylpentenen beschrieben, wobei als Lewis-Säure Bortrifluorid eingesetzt wird. Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß es schwierig ist, den Katalysator aus dem Reaktionsprodukt abzutrennen. Dadurch werden nicht nur mit Katalysatorresten verunreinigte Produkte erhalten, sondern es tritt auch ein beachtlicher Katalysatorverlust ein.

Die Funktionalisierung der Olefine zu Alkoholen unter Erweiterung des Kohlenstoffgerüsts um ein C-Atom erfolgt zweckmäßigerweise über die Hydroformylierungs-

reaktion, die ein Gemisch von Aldehyden und Alkoholen liefert, welches nachfolgend zu Alkoholen hydriert werden kann. Jährlich werden weltweit etwa 7 mio Tonnen Produkte mit Hilfe der Hydroformylierung von Olefinen hergestellt. Eine Übersicht über Katalysatoren und Reaktionsbedingungen des Hydroformylierungsverfahrens geben zum Beispiel Beller et al. in Journal of Molecular Catalysis, A104 (1995), 17-85 oder auch Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, Bd.A5 (1986), Seite 217 ff., Seite 333, sowie die diesbezüglichen Literaturverweise.

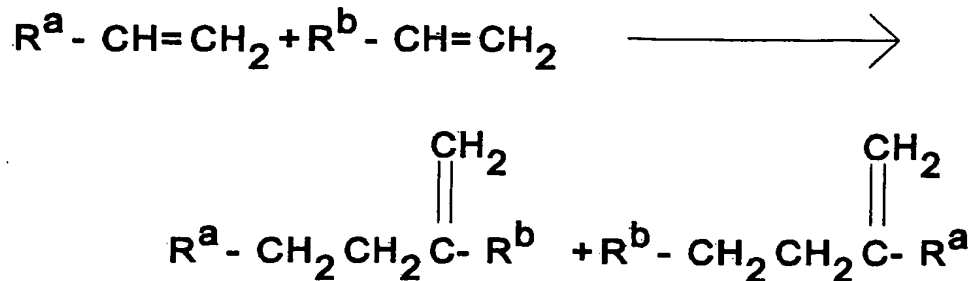
Aus der WO 98/23566 ist es bekannt, daß Sulfate, Alkoxyate, Alkoxyulfate und Karboxylate einer Mischung verzweigter Alkanole (Oxo-Alkohole) gute Oberflächenaktivität in kaltem Wasser zeigen und gute Bio-Abbaubarkeit aufweisen. Die Alkanole der eingesetzten Mischung haben eine Kettenlänge von über 8 Kohlenstoffatomen, sie weisen im Durchschnitt 0,7 bis 3 Verzweigungen auf. Die Alkanolmischung kann, beispielsweise durch Hydroformylierung, hergestellt werden aus Mischungen verzweigter Olefine, die ihrerseits entweder durch Skelettisomerisierung oder durch Dimerisierung interner, linearer Olefine erhalten werden können.

Als Vorteil des Verfahrens wird genannt, daß zur Herstellung des Dimerisierungs-Feeds kein C₃- oder C₄-Olefin-Strom verwendet wird. Daraus folgt, daß nach dem derzeitigen Stand der Technik die dort der Dimerisierung unterworfenen Olefine aus Ethylen hergestellt worden sein müssen (z.B. SHOP-Verfahren). Da Ethylen für die Tensidherstellung ein relativ teures Ausgangsmaterial ist, sind Ethylen-basierende Verfahren gegenüber Verfahren, die von C₃- und/oder C₄-Olefin-Strömen ausgehen, wirtschaftlich benachteiligt.

Die Struktur der Komponenten der Oxo-Alkanolmischung richtet sich nach der Art des Olefingemisches, das der Hydroformylierung unterworfen wurde. Olefingemische, die durch Skelettisomerisierung aus Alphaolefingemischen erhalten wurden, führen zu Alkanolen, die überwiegend an den Enden der Hauptkette, d.h. in den Positionen 2 und 3, gerechnet vom jeweiligen Kettenende, verzweigt sind (Seite 56, letzter Absatz).

Die oberflächenaktiven Endprodukte werden aus den Alkanolmischungen entweder durch Oxydieren der -CH₂OH-Gruppe zur Carboxylgruppe, oder durch Sulfatieren der Alkanole oder ihrer Alkoxyate gewonnen.

Ähnliche Verfahren zur Herstellung von Tensiden werden in der PCT-Patentanmeldung WO 97/38957 und in der EP-A-787 704 beschrieben. Auch bei den dort beschriebenen Verfahren wird ein Alphaolefin zu einem Gemisch vorwiegend vinylidenverzweigter Olefindimerer dimerisiert:



Anschließend werden die Vinylidenverbindungen doppelbindungsisomerisiert, so daß die Doppelbindung vom Kettenende weiter in die Mitte wandert und anschließend der Hydroformylierung zu einem Oxoalkohol-Gemisch unterworfen. Dieses wird dann weiter, z.B. durch Sulfatierung zu Tensiden umgesetzt. Ein gravierender Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß es von Alphaolefinen ausgeht. Alphaolefine werden z.B. durch Übergangsmetall-katalysierte Oligomerisierung von Ethylen, Ziegler-Aufbaureaktion, Wachscracken oder Fischer-Tropsch-Verfahren gewonnen und stellen daher relativ teure Ausgangsmaterialien für die Tensidherstellung dar. Ein weiterer erheblicher Nachteil dieses bekannten Tensid-Herstellungsverfahrens besteht darin, daß bei ihm zwischen der Dimerisierung der Alphaolefine und der Hydroformylierung des Dimerisierungsprodukts eine Skelettisomerisierung eingeschaltet werden muß, wenn man zu überwiegend verzweigten Produkten kommen will. Aufgrund der Verwendung eines für die Tensidherstellung relativ teuren Ausgangsmaterials und der Notwendigkeit, einen zusätzlichen Verfahrensschritt, die Isomerisierung, einzuschalten ist dieses bekannte Verfahren wirtschaftlich erheblich benachteiligt.

In der US-A-5,780,694 wird die Herstellung und Verwendung von Alkoholen mit Verzweigungsgraden zwischen 0,9 und 2 beschrieben. Die Alkohole werden durch homogenkatalysierte Dimerisierung von internen Olefinen und nachfolgende Hydroformylierung hergestellt, wobei der n-Anteil in dem zu dimerisierenden Olefin mehr als 85 Gew.-% beträgt. Als besonderer Vorteil dieser Alkohole wird das Kaltwaschverhalten ihrer Sulfate genannt. Über die Eigenschaften der entsprechenden

Ethoxylate und deren Sulfate werden in dieser Druckschrift keine Angaben gemacht. Als weiterer Vorteil dieses Verfahrens wird genannt, daß zur Herstellung der Alkohole keine Propen oder Buten enthaltenden Olefingemische verwendet werden, sondern Gemische, die wenigstens 85 Gew.-% C₆ bis C₁₀ Olefine enthalten.

5 In der parallelen Patentanmeldung 198 59 911.0 wird die Herstellung von Tridecanolgemischen durch Dimerisierung von sogenanntem "Dimerpropen" und anschließende Hydroformylierung des Dodecengemisches. Es enthält typischerweise weniger als 30 Gew.-% lineare Hexene. Das bei diesem Verfahren eingesetzte "Dimerpropen" ist ein Hexenisomeren-Gemisch, das in Raffinerieprozessen bei der
10 Propen-Oligomerisierung z.B. nach dem DIMERSOL-Verfahren anfällt (Vergl. Cornils/Herrmann, Applied Homogeneous Catalysis, Verlag Chemie (1996)).

Geeignet als Ausgangsmaterial für dieses Verfahren sind auch Olefingemische, die durch Dimerisierung von C₃/C₄-Schnitten oder C₄-Fraktionen, z.B. nach dem DIMERSOL-Verfahren, hergestellt werden. Das Verhältnis von Ökotoxizität und Bioabbaubarkeit der
15 so hergestellten Alkanolgemische ist jedoch noch nicht optimal.

Aus den geschilderten Nachteilen des Standes der Technik, insbesondere auch aus dem Bedürfnis, die Herstellungskosten herabzusetzen, ergibt sich die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von anwendungstechnisch vorteilhaften Tensidalkoholen bereitzustellen,
20 bei dem der Einsatz teurer Rohstoffe, insbesondere des teuren Ethylens, vermieden werden kann.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß man zu verzweigten Olefinen und Alkoholen (Oxoalkoholen) gelangt, die sich zu sehr gut wirksamen Tensiden weiterverarbeiten lassen - im Folgenden als "Tensidalkohole" bezeichnet-, und die
25 eine vorteilhafte Kombination günstiger Eigenschaften bezüglich ihrer Herstellung und Weiterverarbeitung und insbesondere im Hinblick auf ihre Ökotoxizität und Bioabbaubarkeit aufweisen, wenn man nach dem im Folgenden beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren arbeitet.

30 Ein Gegenstand dieser Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Tensidalkoholen, die besonders vorteilhafte Eigenschaften im Hinblick auf Ökotoxizität und Bioabbaubarkeit aufweisen, und von entsprechenden Tensidalkoholethern durch

- a) Dimerisierung von Olefingemischen,
- b) Derivatisierung zu primären Alkoholen, und
- c) gegebenenfalls anschließende Alkoxylierung,

das dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein Olefingemisch einsetzt,

das 30 bis 80 Gew.-% lineare Hexenisomere und insgesamt mindestens 60 Gew.-% Hexenisomere enthält.

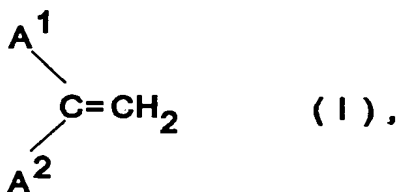
Das für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzte Olefingemisch muß somit zwei Voraussetzungen erfüllen:

1. muß die Summe aller darin enthaltenen Hexenisomeren, d.h. der linearen und der verzweigten Hexenisomeren, mindestens 60 Gew.-%, betragen und
2. muß die Summe der darin enthaltenen linearen Hexenisomeren 30 bis 80 Gew.-% betragen.

Es hat sich gezeigt, daß nach dem erfindungsgemäßen Verfahren auf besonders ökonomische Weise Produkte mit sehr günstigen Gesamteigenschaften erhalten werden können, wenn man ein Olefingemisch einsetzt, das durch Mischung von Dimerpropen und linearen Hexenen im Gewichtsverhältnis von 0,3:1 bis 1:0,1 erhalten wird.

Besonders bevorzugt für den Einsatz in dem erfindungsgemäßen Verfahren ist ein Olefingemisch bestehend aus einer Mischung von Dimerpropen und linearen Hexenen im Gewichtsverhältnis von 0,5:1 bis 1:0,5

Bei der Dimerisierung der Hexenisomeren-Gemische (Schritt a) der erfindungsgemäßen Verfahrens) erhält man Dimerisierungsprodukte, die im Hinblick auf die weitere Verarbeitung auf Tensidalkohole besonders günstige Komponenten und eine besonders vorteilhafte Zusammensetzungen aufweisen, wenn man einen Dimerisierungskatalysator einsetzt, der wenigstens ein Element der VIII. Nebengruppe des periodischen Systems enthält, und man die Katalysatorzusammensetzung und die Reaktionsbedingungen so wählt, daß ein Dimerengemisch erhalten wird, welches weniger als 10 Gew.-% von Verbindungen enthält, die ein Strukturelement der Formel I (Vinylidengruppe)



worin A^1 und A^2 aliphatische Kohlenwasserstoffreste sind, aufweisen.

5 Die Dimerisierung kann homogenkatalysiert oder heterogenkatalysiert durchgeführt werden. Bevorzugt ist die heterogene Verfahrensweise, da hierbei einerseits die Katalysatorabtrennung vereinfacht und das Verfahren damit wirtschaftlicher ist, zum anderen werden keine umweltschädlichen Abwässer erzeugt, wie sie gewöhnlich bei der Abtrennung gelöster Katalysatoren, zum Beispiel durch Hydrolyse, anfallen. Ein weiterer Vorteil des heterogenen Verfahrens besteht darin, daß das Dimerisierungsprodukt keine Halogene, insbesondere Chlor oder Fluor, enthält. Homogen lösliche Katalysatoren enthalten im allgemeinen halogenidhaltige Liganden oder sie werden in Kombination mit halogenhaltigen Cokatalysatoren eingesetzt. Aus solchen Katalysatorsystemen kann Halogen in die Dimerisierungsprodukte eingebaut werden, was sowohl die
15 Produktqualität als auch die Weiterverarbeitung, insbesondere die Hydroformylierung zu Tensidalkoholen erheblich beeinträchtigt.

Zur heterogenen Katalyse werden zweckmäßigerweise Kombinationen von Oxiden von Metallen der VIII. Nebengruppe mit Aluminiumoxid auf Trägermaterialien aus Silizium- und Titanoxiden wie sie beispielsweise aus der DE-A-43 39 713 bekannt sind, eingesetzt. Der heterogene Katalysator kann im Festbett - dann vorzugsweise in grobkörniger Form als 1 bis 1,5 mm-Splitt - oder suspendiert (Partikelgröße 0.05 bis 0,5 mm) eingesetzt werden. Die Dimerisierung wird bei heterogener Durchführung zweckmäßigerweise bei
25 Temperaturen von 80 bis 200°C, vorzugsweise von 100 bis 180°C, unter dem bei der Reaktionstemperatur herrschenden Druck, gegebenenfalls auch unter einem Schutzgasüberdruck, im geschlossenen System ausgeführt. Zur Erzielung optimaler Umsätze wird das Reaktionsgemisch zweckmäßigerweise mehrfach im Kreis geführt, wobei kontinuierlich ein bestimmter Anteil des zirkulierenden Produkts ausgeschleust und durch Ausgangsmaterial ersetzt wird.

Bei der erfindungsgemäßen Dimerisierung werden Mischungen einfach ungesättigter Kohlenwasserstoffe erhalten, deren Komponenten überwiegend die doppelte Kettenlänge haben wie die Ausgangs-Olefine.

Die Dimerisierungskatalysatoren und die Reaktionsbedingungen werden im Rahmen der obigen Angaben zweckmäßigerweise so gewählt, daß die erfindungsgemäß hergestellten Olefingemische einen hohen Anteil - in der Regel über 85%, insbesondere über 90% - von Komponenten mit Verzweigungen und einen geringen Anteil - in der Regel unter 15, insbesondere unter 10% - unverzweigter Olefine enthalten. Ein weiteres Charakteristikum ist, daß an den Verzweigungsstellen der Hauptkette überwiegend Gruppen mit (y-4) und (y-5) C-Atomen gebunden sind, wobei y die Kohlenstoffatom-Anzahl des dimerisierten Monomers ist. Der Wert (y-5)=0 bedeutet, daß keine Seitenkette vorhanden ist.

Bei erfindungsgemäß hergestellten C₁₂-Olefingemischen trägt die Hauptkette demnach an den Verzweigungspunkten vorzugsweise Methyl- oder Ethylgruppen.

Es wurde ferner gefunden, daß die Dimerisierungsgemische dann besonders gut weiter zu derivatisieren sind, wenn die Lage der Doppelbindung bestimmte Anforderungen erfüllt. In diesen vorteilhaften Olefingemischen ist die Lage der Doppelbindungen relativ zu den Verzweigungen dadurch charakterisiert, daß das Verhältnis der "aliphatischen" Wasserstoffatome zu "olefinischen" Wasserstoffatomen im Bereich

$H_{\text{aliph.}} : H_{\text{olefin.}} = 47 : 1$ bis $11 : 1$ liegt, wobei n die Kohlenstoffatom-Anzahl des bei der Dimerisierung erhaltenen Olefins ist.

(Als "aliphatische" Wasserstoffatome werden solche bezeichnet, die an Kohlenstoffatome gebunden sind, die an keiner C=C-Doppelbindung (Pi-Bindung) beteiligt sind, als "olefinische" Wasserstoffatome solche, die an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, das eine Pi-Bindung betätigt.)

Besonders bevorzugt sind Dimerisierungsgemische, bei denen das Verhältnis

$H_{\text{aliph.}} : H_{\text{olefin.}} = 23 : 1$ bis $14 : 1$ ist.

Die nach dem ersten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens erhältlichen neuen Olefingemische mit den oben genannten Strukturmerkmalen sind ebenfalls ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Sie stellen wertvolle Zwischenprodukte insbesondere für die weiteren Schritte des erfindungsgemäßen Verfahrens, nämlich der

im Folgenden beschriebene Herstellung von verzweigten primären Alkoholen und Tensiden dar, können aber auch als Ausgangsmaterialien in anderen, von Olefinen ausgehenden technischen Prozessen eingesetzt werden, insbesondere dann, wenn die Endprodukte eine verbesserte biologische Abbaubarkeit haben sollen.

5

Sollen die erfindungsgemäßen Olefingemische gemäß dem Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von Tensiden dienen, so werden sie zunächst nach an sich bekannten Verfahren zu Tensidalkoholen derivatisiert.

10

Hierzu bestehen verschiedene Wege, die entweder die direkte oder eine auf Umwegen erfolgende Anlagerung von Wasser (Hydratisierung) an die Doppelbindung oder eine Anlagerung von CO und Wasserstoff (Hydroformylierung) an die C=C-Doppelbindung umfassen.

15

Die Hydratisierung der aus dem Verfahrensschritt c) hervorgehenden Olefine erfolgt zweckmäßigerweise durch direkte Wasseranlagerung unter Protonenkatalyse. Natürlich ist auch ein Umweg, beispielsweise über die Addition von hochprozentiger Schwefelsäure zu einem Alkanolsulfat und anschließende Verseifung zum Alkanol möglich. Die zweckmäßigere direkte Wasseranlagerung wird in Gegenwart saurer, insbesondere heterogener, Katalysatoren und in der Regel bei möglichst hohem Olefin-Partialdruck und bei möglichst niedrigen Temperaturen durchgeführt. Als Katalysatoren bewähren sich insbesondere Phosphorsäure auf Trägern, wie z.B. SiO₂ oder Celite, oder auch saure Ionenaustauscher. Die Wahl der Bedingungen richtet sich nach der Reaktivität der umzusetzenden Olefine und kann routinemäßig durch Vorversuche ermittelt werden (Lit.: z.B. A.J.Kresge et al. J.Am.Chem.Soc. 93, 4907 (1971); Houben-Weyl Bd. 5/4 (1960), Seiten 102-132 und 535-539). Die Hydratisierung führt in der Regel zu Mischungen von primären und sekundären Alkanolen, in denen die sekundären Alkanole überwiegen.

20

25

30

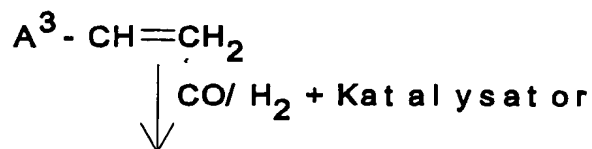
Für die Herstellung von Tensiden ist es günstiger, von primäre Alkanolen auszugehen. Es daher bevorzugt, die Derivatisierung der aus Schritt c) erhaltenen Olefingemische durch Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart von geeigneten, vorzugsweise kobalt- oder rhodiumhaltigen Katalysatoren zu verzweigten primären Alkoholen zu hydroformylieren.

Ein weiterer bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Mischungen primärer Alkanole, die sich u. a. zur Weiterverarbeitung zu Tensiden eignen durch Hydroformylierung von Olefinen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die oben beschriebenen erfindungsgemäßen Olefingemische als Ausgangsmaterial einsetzt.

Eine gute Übersicht über das Verfahren der Hydroformylierung mit zahlreichen weiteren Literaturhinweisen findet sich beispielsweise in dem umfangreichen Aufsatz von Beller et al. in Journal of Molecular Catalysis, A104 (1995) 17-85 oder in

Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, Bd.A5 (1986), Seite 217 ff., Seite 333, sowie die diesbezüglichen Literaturverweise.

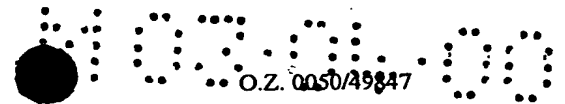
Die dort gegebenen umfassenden Informationen ermöglichen es dem Fachmann, auch die erfindungsgemäßen verzweigten Olefine zu hydroformylieren. Bei dieser Reaktion wird CO und Wasserstoff an olefinische Doppelbindungen angelagert, wobei gemäß dem folgenden Reaktionsschema Mischungen aus Aldehyden und Alkanolen erhalten werden:



(n-Verbindung)	(iso-Verbindung)
$\text{A}^3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CHO}$	$+ \text{A}^3 - \text{CH}(\text{CHO}) - \text{CH}_3 + (\text{Alkanal})$
$\text{A}^3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$	$+ \text{A}^3 - \text{CH}(\text{CH}_2\text{OH}) - \text{CH}_3 (\text{Alkanol})$

(A^3 = Kohlenwasserstoffrest)

Das Molverhältnis von n- und iso-Verbindungen im Reaktionsgemisch liegt je nach den gewählten Verfahrensbedingungen der Hydroformylierung und dem eingesetzten Katalysator in der Regel im Bereich von 1:1 bis 20:1. Die Hydroformylierung wird normalerweise im Temperaturbereich von 90 bis 200° und bei einem CO/H₂-Druck



von 2,5 bis 35 MPa (25 bis 350 bar) ausgeführt. Das Mischungsverhältnis von Kohlenmonoxid zu Wasserstoff richtet sich danach, ob vorzugsweise Alkanale oder Alkanole erzeugt werden sollen. Man arbeitet zweckmäßigerweise im Bereich CO:H₂ von 10:1 bis 1:10, vorzugsweise 3:1 bis 1:3, wobei man zur Herstellung von Alkanalen den Bereich der niedrigen Wasserstoffpartialdrucke, zur Herstellung von Alkanolen den Bereich der hohen Wasserstoffpartialdrucke, z.B. CO:H₂ = 1:2, wählt.

Als Katalysatoren eignen sich vor allem Metallverbindungen der allgemeinen Formel HM(CO)₄ oder M₂(CO)₈, wobei M ein Metallatom, vorzugsweise ein Kobalt-, Rhodium- oder Rutheniumatom ist.

Im Allgemeinen werden unter Hydroformylierungsbedingungen aus den jeweils eingesetzten Katalysatoren oder Katalysatorvorstufen katalytisch aktive Spezies der allgemeinen Formel H_xM_y(CO)_zL_q gebildet, worin M für ein Metall der VIII. Nebengruppe, L für einen Liganden, der ein Phosphin, Phosphit, Amin, Pyridin oder jede andere Donorverbindung, auch in polymerer Form, sein kann, und q, x, y und z für ganze Zahlen, abhängig von der Wertigkeit und Art des Metalls sowie der Bindigkeit des Liganden L, stehen, wobei q auch 0 sein kann.

Bei dem Metall M handelt es sich vorzugsweise um Kobalt, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Platin, Osmium oder Iridium und insbesondere um Kobalt, Rhodium oder Ruthenium.

Geeignete Rhodiumverbindungen oder Komplexe sind z.B. Rhodium(II)- und Rhodium(III)-salze, wie Rhodium(III)-chlorid, Rhodium(III)-nitrat, Rhodium(III)-sulfat, Kalium-Rhodium-sulfat, Rhodium(II) bzw. Rhodium(III)-carboxylat, Rhodium(II)- und Rhodium(III)-acetat, Rhodium(III)-oxid, Salze der Rhodium(III)-säure, wie z.B. Trisammonium-hexachlororhodat-(III). Weiterhin eignen sich Rhodiumkomplexe wie Rhodumbiscarbonyl-acetylacetonat, Acetylacetonato-bisethylenRhodium-(I). Vorzugsweise werden Rhodumbiscarbonyl-acetylacetonat oder Rhodiumacetat eingesetzt.

Geeignete Kobaltverbindungen sind zum Beispiel Kobalt(II)-chlorid, Kobalt(II)-sulfat, Kobalt(II)-carbonat, Kobalt(II)-nitrat, deren Amin- oder Hydratkomplexe, Kobaltcarboxylate wie Kobaltacetat, Kobaltethylhexanoat, Kobaltnaphthanoat, sowie der Kobaltcaprolactamat-Komplex. Auch hier können die Carbonylkomplexe des Kobalts wie Dikobaltoctocarbonyl, Tetrakobaltdodecacarbonyl und Hexakobalthexadecacarbonyl

eingesetzt werden.

Die genannten Verbindungen des Kobalts, Rhodiums und Rutheniums sind im Prinzip bekannt und in der Literatur hinreichend beschrieben, oder sie können vom Fachmann analog zu den bereits bekannten Verbindungen hergestellt werden.

5

Die Hydroformylierung kann unter Zusatz von inerten Lösungs- oder Verdünnungsmitteln oder ohne solchen Zusatz durchgeführt werden. Geeignete inerte Zusätze sind beispielsweise Aceton, Methyl-ethylketon, Cyclohexanon, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Methylenchlorid, Hexan, Petrolether, Acetonitril sowie die hochsiedenden

10

Anteile aus der Hydroformylierung der Dimerisierungsprodukte.

Sofern das erhaltene Hydroformylierungsprodukt einen zu hohen Aldehydgehalt aufweist, kann dieser auf einfache Weise durch eine Hydrierung, zum Beispiel mit Wasserstoff in Gegenwart von Raney-Nickel oder unter Verwendung anderer für Hydrierungsreaktionen bekannter, insbesondere Kupfer, Zink, Kobalt, Nickel, Molybdän, Zirkon oder Titan enthaltender Katalysatoren, beseitigt werden. Dabei werden die Aldehydanteile weitgehend zu Alkanolen hydriert. Eine praktisch restlose Beseitigung von Aldehydanteilen im Reaktionsgemisch läßt sich gewünschtenfalls durch Nachhydrierung, beispielsweise unter besonders schonenden und ökonomischen Bedingungen mit einem Alkaliborhydrid, erreichen.

15

20

Die durch Hydroformylierung der erfindungsgemäßen Olefingemische herstellbaren Gemische verzweigter primärer Alkanole sind ebenfalls ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

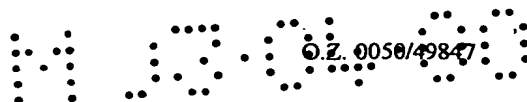
25

Aus den erfindungsgemäßen Alkanolen können auf unterschiedliche Weise nichtionische oder anionische Tenside hergestellt werden.

Nichtionische Tenside werden erhalten durch Umsetzung der Alkanole mit Alkylenoxiden (Alkoxylierung) der Formel II

30

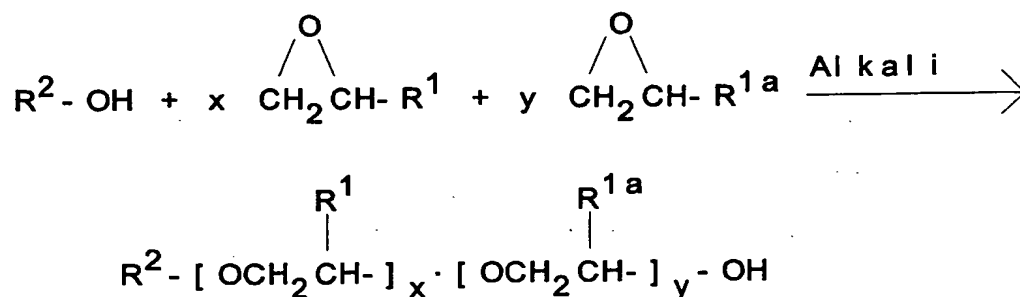




worin R^1 Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter aliphatischer Rest der Formel C_nH_{2n+1} ist und n für eine Zahl von 1 bis 16, vorzugsweise von 1 bis 8 steht. Insbesondere bedeutet R^1 Wasserstoff, Methyl oder Ethyl.

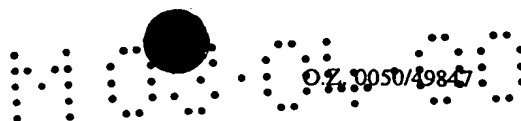
5 Die erfindungsgemäßen Alkanole können mit einer einzigen Alkylenoxid-Species oder mit mehreren verschiedenen umgesetzt werden. Bei der Umsetzung der Alkanole mit den Alkylenoxiden entstehen Verbindungen, die wiederum eine OH-Gruppe tragen und daher erneut mit einem Alkylenoxidmolekül reagieren können. Es werden daher je nach dem Molverhältnis von Alkanol zu Alkylenoxid Reaktionsprodukte erhalten, die mehr oder
10 weniger lange Polyetherketten aufweisen. Die Polyetherketten können 1 bis ca. 200 Alkylenoxid-Baugruppen enthalten. Bevorzugt sind Verbindungen, deren Polyetherketten 1 bis 10 Alkylenoxid-Baugruppen enthalten. Die Ketten können aus gleichen Kettengliedern bestehen, oder sie können verschiedene Alkylenoxid-Baugruppen aufweisen, die sich bezüglich ihres Restes R^1 voneinander
15 unterscheiden. Diese unterschiedlichen Baugruppen können innerhalb der Kette in statistischer Verteilung oder in Form von Blöcken vorliegen.

Das folgende Reaktionsschema soll die Alkoxylierung der erfindungsgemäßen Alkanole am Beispiel einer Umsetzung mit zwei verschiedenen Alkylenoxiden, die in unterschiedli-
20 chen Mol-Mengen x und y eingesetzt werden, veranschaulichen.



R^1 und R^{1a} sind verschiedene Reste im Rahmen der oben für R^1 gegebenen Definitionen und R^2 -OH ist ein erfindungsgemäßes verzweigtes Alkanol.

25 Vorzugsweise wird die Alkoxylierung durch starke Basen katalysiert, die zweckmäßigerweise in Form eines Alkalihydroxids oder Erdalkalihydroxids, in der Regel in einer Menge von 0,1 bis 1 Gew.-% bezogen auf die Menge des Alkanols R^2 -OH, zugesetzt werden. (Vergl. G.Gee et al., J. Chem. Soc. (1961), S. 1345; B. Wojtech, Makromol.



Chem. 66, (1966), S.180)

Auch eine saure Katalyse der Additionsreaktion ist möglich. Neben Bronstedsäuren eignen sich auch Lewissäuren wie z.B. AlCl_3 oder BF_3 . (Vergl. P.H.Plesch, The Chemistry of Cationic Polymerization, Pergamon Press, New York (1963).

5

Die Additionsreaktion wird bei Temperaturen von etwa 120 bis etwa 220°C, vorzugsweise von 140 bis 160°C, im geschlossenen Gefäß ausgeführt. Das Alkylenoxid oder die Mischung verschiedener Alkylenoxide wird der Mischung aus erfindungsgemäßem Alkanolgemisch und Alkali unter dem bei der gewählten Reaktionstemperatur herrschenden Dampfdruck des Alkylenoxidgemisches zugeführt. Gewünschtenfalls kann das Alkylenoxid mit bis zu etwa 30 bis 60 % mit einem Inertgas verdünnt werden. Dadurch wird eine zusätzliche Sicherheit gegen explosionsartige Polyaddition des Alkylenoxids gegeben.

10

Wird ein Alkylenoxidgemisch eingesetzt, so werden Polyetherketten gebildet in denen die verschiedenen Alkylenoxidbausteine praktisch statistisch verteilt sind. Variationen in der Verteilung der Bausteine längs der Polyetherkette ergeben sich aufgrund unterschiedlicher Reaktionsgeschwindigkeiten der Komponenten und können auch willkürlich durch kontinuierliche Zufuhr einer Alkylenoxidmischung programmgesteuerter Zusammensetzung erreicht werden. Werden die verschiedenen Alkylenoxide nacheinander zur Reaktion gebracht so erhält man Polyetherketten, mit blockartiger Verteilung der Alkylenoxid-Bausteine.

15

20

Die Länge der Polyetherketten schwankt innerhalb des Reaktionsprodukts statistisch um einen Mittelwert, der im wesentlichen dem sich aus der Zusatzmenge ergebenden stöchiometrischen Wert.

25

Die ausgehend von erfindungsgemäßen Olefingemischen und Alkanolgemischen herstellbaren Alkoxyolate stellen ebenfalls einen Gegenstand der vorliegenden Erfindung dar. Sie zeigen eine sehr gute Oberflächenaktivität und können daher als neutrale Tenside in vielen Anwendungsbereichen eingesetzt werden.

30

Ausgehend von den erfindungsgemäßen Alkanolgemischen können auch oberflächenaktive Glycoside und Polyglycoside (Oligoglycoside) hergestellt werden. Auch diese Substanzen zeigen sehr gute Tensideigenschaften. Sie werden erhalten durch



ein- oder mehrfache Umsetzung (Glycosidierung bzw. Polyglycosidierung) der erfindungsgemäßen Alkanolgemische mit Mono-, Di- oder Poly-sacchariden unter Ausschluß von Wasser unter Säurekatalyse. Geeignete Säuren sind beispielsweise HCl oder H₂SO₄. In der Regel werden hierbei Oligoglycoside mit statistischer Kettenlängenverteilung erhalten, wobei der durchschnittliche Oligomerisierungsgrad bei 1 bis 3 Saccharid-Resten liegt.

Bei einer anderen Standardsynthese wird das Saccharid zunächst unter Säurekatalyse mit einem niedermolekularen Alkanol, z.B. Butanol, zum Butanolglycosid acetalisiert. Diese Reaktion kann auch mit wäßrigen Lösungen des Saccharids ausgeführt werden. Das Niederalkanolglycosid, beispielsweise das Butanolglycosid, wird dann mit den erfindungsgemäßen Alkanolgemischen zu den gewünschten erfindungsgemäßen Glycosiden umgesetzt. Überschüssige lang- und kurzkettenige Alkanole können nach Neutralisieren des sauren Katalysators aus dem Gleichgewichtsgemisch, z.B. durch Abdestillieren im Vakuum, entfernt werden.

Eine weitere Standardmethode verläuft über die O-Acetylverbindungen der Saccharide. Diese werden mit Halogenwasserstoff, der vorzugsweise in Eisessig gelöst ist, in die entsprechenden O-Acetyl-halosaccharide überführt, die in Gegenwart von Säure bindenden Agenzien mit den Alkanolen zu den acetylierten Glycosiden reagieren.

Bevorzugt für die Glycosidierung der erfindungsgemäßen Alkanolgemische sind Monosaccharide, und zwar sowohl die Hexosen wie Glucose, Fructose, Galactose, Mannose, als auch Pentosen wie Arabinose, Xylose oder Ribose. Besonders bevorzugt zur Glycosidierung der erfindungsgemäßen Alkanolgemische ist die Glucose. Selbstverständlich können auch Gemische der genannten Saccharide für die Glycosidierung eingesetzt werden. Es werden dann je nach den Reaktionsbedingungen Glycoside mit statistisch verteilten Zuckerresten erhalten. Die Glycosidierung kann auch mehrfach erfolgen, sodaß an die Hydroxylgruppen der Alkanole Polyglycosidketten angelagert werden. Bei einer Polyglycosidierung und Einsatz verschiedener Saccharide können die Saccharid-Bausteine innerhalb der Kette statistisch verteilt sein oder Blöcke gleicher Baugruppen bilden.

Je nach der gewählten Reaktionstemperatur können Furanose- oder Pyranosestrukturen erhalten werden. Zur Verbesserung der Löslichkeitsverhältnisse kann die Reaktion auch in geeigneten Lösungs- oder Verdünnungsmitteln ausgeführt werden.

Standardverfahren und geeignete Reaktionsbedingungen sind in verschiedenen

Publikationen beschrieben worden, beispielsweise in "Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry", 5.Auflage Bd. A25 (1994), Seiten 792-793 und in den dort angegebenen Literaturverweisen, von K.Igarashi, Adv. Carbohydr. Chem. Biochem. 34, (1977), S. 243-283, von Wulff und Röhle, Angew. Chem. 86, (1974), S.173-187, oder bei Krauch und Kunz, Reaktionen der organischen Chemie, S. 405-408, Hüthig, Heidelberg, (1976).

Die ausgehend von erfindungsgemäßen Olefingemischen und Alkanolgemischen herstellbaren Glycoside und Polyglycoside (Oligoglycoside) stellen ebenfalls einen Gegenstand der vorliegenden Erfindung dar.

Sowohl die erfindungsgemäßen Alkanolgemische als auch die daraus hergestellten Polyether können in anionische Tenside überführt werden indem man sie in an sich bekannter Weise mit Schwefelsäure oder Schwefelsäurederivaten zu sauren Alkylsulfaten oder Alkylethersulfaten oder mit Phosphorsäure oder ihren Derivaten zu sauren Alkylphosphaten bzw. Alkyletherphosphaten verestert (sulfatiert).

Sulfatierungsreaktionen von Alkoholen sind bereits beschrieben worden z.B. in US-A-3 462 525, 3 420 875 oder 3 524 864. Details zur Durchführung dieser Reaktion finden sich auch in "Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry", 5.Auflage Bd. A25 (1994), Seiten 779-783 und in den dort angegebenen Literaturverweisen.

Wird Schwefelsäure selbst zur Veresterung eingesetzt, so verwendet man zweckmäßigerweise eine 75 bis 100 gew.-%ige, vorzugsweise 85 bis 98 gew.-%ige Säure (sog. "konzentrierte Schwefelsäure" oder "Monohydrat"). Die Veresterung kann in einem Lösungs- oder Verdünnungsmittel vorgenommen werden, wenn es für die Steuerung der Reaktion, z.B. der Wärmeentwicklung erwünscht ist. In der Regel wird der alkoholische Reaktant vorgelegt, und das Sulfatierungsmittel unter ständigem Durchmischen allmählich zugefügt. Wenn eine vollständige Veresterung der Alkoholkomponente gewünscht wird verwendet man das Sulfatierungsmittel und den Alkanol im Molverhältnis von 1:1 bis 1:1,5, vorzugsweise von 1:1 bis 1:1,2. Geringere Mengen von Sulfatierungsmittel können vorteilhaft sein, wenn Mischungen von erfindungsgemäßen Alkanol-alkoxylaten eingesetzt und Kombinationen von Neutralen und anionischen Tensiden hergestellt werden sollen. Die Veresterung wird normalerweise bei Temperaturen von Zimmertemperatur bis 85°C, vorzugsweise im Bereich von 45 bis 75°C, ausgeführt.



Gegebenenfalls kann es zweckmäßig sein, die Veresterung in einem niedrig siedenden, mit Wasser nicht mischbaren Lösungs- und Verdünnungsmittel bei dessen Siedepunkt auszuführen, wobei das bei der Veresterung entstehende Wasser azeotrop abdestilliert wird.

5 Anstelle von Schwefelsäure der oben angegebenen Konzentration kann zur Sulfatierung der erfindungsgemäßen Alkanolgemische auch beispielsweise Schwefeltrioxid, Schwefeltrioxid-Komplexen, Lösungen von Schwefeltrioxid in Schwefelsäure ("Oleum"), Chlorsulfonsäure, Sulfurylchlorid oder auch Amidosulfosäure eingesetzt werden. Die Reaktionsbedingungen sind dann zweckentsprechend anzupassen.

10 Wird Schwefeltrioxid als Sulfatierungsmittel eingesetzt so kann die Reaktion auch vorteilhafterweise in einem Fallfilmreaktor im Gegenstrom, gewünschtenfalls auch kontinuierlich, ausgeführt werden.

Die Ansätze werden nach der Veresterung durch Alkalizusatz neutralisiert und, ggf. nach Entfernung überschüssigen Alkalisulfates und eventuell vorhandener Lösungsmittel,
15 aufgearbeitet.

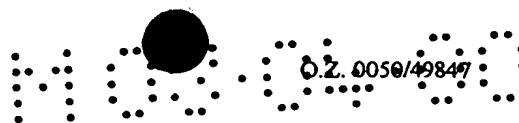
Die durch Sulfatierung erfindungsgemäßer Alkanole und Alkanolether und deren Gemische erhaltenen sauren Alkanolsulfate und Alkanolethersulfate und deren Salze sind ebenfalls ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

20 In analoger Weise können erfindungsgemäße Alkanole und Alkanolether und deren Gemische mit Posphatierungsagenzien auch zu sauren Phosphorsäureestern umgesetzt (phosphatiert) werden.

Als Posphatierungsagenzien eignen sich vornehmlich Phosphorsäure, Polyphosphorsäure und Phosphorpentoxid, aber auch POCl_3 , wenn anschließend eine Hydrolyse der verbleibenden Säurechloridfunktionen vorgenommen wird. Die Phosphatierung von Alkoholen ist beispielsweise in Synthesis 1985, Seiten 449 bis 488 beschrieben worden.
25

Auch die durch Phosphatierung erfindungsgemäßer Alkanole und Alkanolether und deren Gemische erhaltenen sauren Alkanolphosphate und Alkanoletherphosphate sind ein
30 Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Schließlich ist auch die Verwendung der ausgehend von den erfindungsgemäßen Olefingemischen herstellbaren Alkanolethergemische, Alkanolglycoside sowie die sauren



Sulfate und Phosphate der Alkanolgemische und der Alkanolethergemische als Tenside ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Die folgenden Ausführungsbeispiele veranschaulichen die Herstellung und Verwendung der erfindungsgemäßen Tenside.

Beispiel 1: Heterogenkatalysierte Dimerisierung von Hexenisomeren-Gemischen.

Ein 2,5 l Drehrührautoklav wurde mit 200 ml eines Katalysators der folgenden Zusammensetzung befüllt:

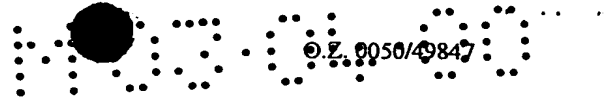
50 Gew.-% NiO, 34 Gew.-% SiO₂, 13 Gew.-% TiO₂, 3 Gew.-% Al₂O₃ (24 Stdn. bei 160°C in N₂ konditioniert, eingesetzt als Pulver).

500 g 1-Hexen und 500 g Dimerpropen, bestehend aus 23 Gew.-% n-Hexenen, 70 Gew.-% Methylpentenen und 7 Gew.-% Dimethylbutenen, wurden zugegeben und 10 h bei 150°C umgesetzt.

Das erhaltene Reaktionsprodukt wurde destillativ aufgearbeitet und eine Fraktion bestehend aus über 99 Gew.-% Dodecenen isoliert. Es hat einen Isoindex von 2,1 (¹H-NMR-spektroskopisch wurden nach Hydrierung des Olefins 4,1 Methylgruppen/Molekül gemessen.), das Verhältnis von aliphatischen zu olefinischen Protonen beträgt 14,7 : 1.

Beispiel 2, Hydroformylierung der erfindungsgemäßen Dodecen-Mischung.

750 g des gemäß Beispiel 1 hergestellten Olefingemisches werden mit 2,94 g Co₂(CO)₈ bei 185°C und 280 bar CO/H₂ (Vol.-Verhältnis = 1:1) unter Zusatz von 75 g H₂O in einem 2,5 l Hubrührautoklaven 7,5 Stunden hydroformyliert. Der Reaktionsaustrag wird mit 10 gew.-%iger Essigsäure unter Lufterleitung bei 90°C oxidativ entkobaltet. Das Oxoprodukt wird in einem 2,5 l Rohrreaktor in Rieselfahrweise an einem Co/Mo-Festbettkatalysator bei 175°C und 280 bar Wasserstoffdruck unter Zusatz von 10 Gew.-% Wasser hydriert. Das Alkoholgemisch wird destillativ aufgearbeitet. Die erhaltene Tridecanolfraction hat eine OH-Zahl von 273 mg KOH/g. ¹H-NMR-spektrographisch wurden 3,5 Methylgruppen/Molekül nachgewiesen, entsprechend einem mittleren



Verzweigungsgrad von 2,5.

Beispiel 3, Fettalkoholethoxilat mit 7 mol Ethylenoxid.

5

400 g des gemäß Beispiel 2 hergestellten Alkanolgemisches werden mit 1,5 g NaOH in einen trockenen 2 l - Autoklaven eingefüllt. Der Autoklaveninhalt wird auf 150°C erhitzt und 616 g Ethylenoxid unter Druck in den Autoklaven gepreßt. Nachdem sich die gesamte Ethylenoxidmenge im Autoklaven befindet, wird der Autoklav für 30 Minuten bei 150°C gehalten. Nach dem Abkühlen wird der Katalysator durch Schwefelsäurezusatz neutralisiert.

10

Das erhaltene Ethoxylat stellt ein neutrales Tensid dar. Es hat einen Trübungspunkt von 72°C, gemessen nach DIN 53917, 1 gew.-%-ig in 10 gew.-%iger wässriger Butyldiglykollösung. Die Oberflächenspannung einer Lösung von 1 g/l der Substanz in Wasser beträgt 25,8 mN/m, gemessen nach DIN 53914.

15

Beispiel 4, Fettalkoholethoxilat mit 3 mol Ethylenoxid.

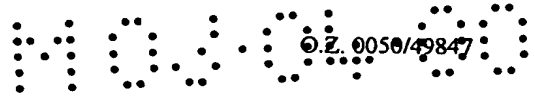
20

600 g des gemäß Beispiel 2 hergestellten Alkanolgemisches werden mit 1,5 g NaOH in einen trockenen 2 l - Autoklaven eingefüllt. Der Autoklaveninhalt wird auf 150°C erhitzt und 396 g Ethylenoxid unter Druck in den Autoklaven gepreßt. Nachdem sich die gesamte Ethylenoxidmenge im Autoklaven befindet, wird der Autoklav für 30 Minuten bei 150°C gehalten. Nach dem Abkühlen wird der Katalysator durch Schwefelsäurezusatz neutralisiert.

25

Das erhaltene Ethoxylat stellt ein neutrales Tensid dar. Es hat einen Trübungspunkt von 42,1°C, gemessen nach DIN 53917, 1 gew.-%-ig in 10 gew.-%iger wässriger Butyldiglykollösung. Die Oberflächenspannung einer Lösung von 1 g/l der Substanz in Wasser beträgt 26,1 mN/m, gemessen nach DIN 53914.

30



Beispiel 5, Alkylphosphat.

300 g des nach Beispiel 2 hergestellten Alkoholgemisches werden in einem Rührgefäß unter Stickstoff auf 60°C erwärmt und langsam mit 125 g Polyphosphorsäure versetzt. Dabei soll die Temperatur 65°C nicht übersteigen. Gegen Ende der Zugabe wird der Ansatz auf 70°C erwärmt und eine Stunde bei dieser Temperatur weitergerührt.

Das erhaltene Produkt stellt ein anionisches Tensid dar. Eine wässrige Lösung der Substanz in Wasser hat bei einer Konzentration von 1 g/l eine Oberflächenspannung von 28,4 mN/m, gemessen nach DIN 53914.

Beispiel 6, Alkyletherphosphat.

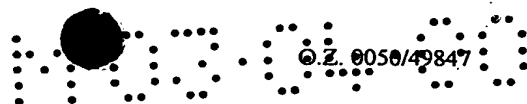
560 g des nach Beispiel 4 hergestellten Fettalkoholethoxylat-Gemisches werden in einem Rührgefäß unter Stickstoff auf 60°C erwärmt und langsam mit 92 g Polyphosphorsäure versetzt. Dabei soll die Temperatur 65°C nicht übersteigen. Gegen Ende der Zugabe wird der Ansatz auf 70°C erwärmt und eine Stunde bei dieser Temperatur weitergerührt.

Das erhaltene Produkt stellt ein anionisches Tensid dar. Eine wässrige Lösung der Substanz in Wasser hat bei einer Konzentration von 1 g/l eine Oberflächenspannung von 35,2 mN/m, gemessen nach DIN 53914.

Beispiel 7, Alkylsulfat.

190 g des gemäß Beispiel 2 hergestellten Tridecanolgemisches werden in einem Rührgefäß unter Stickstoff auf 60°C erwärmt und langsam mit 98 g konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Dabei soll die Temperatur 65°C nicht übersteigen. Gegen Ende der Zugabe wird der Ansatz auf 70°C erwärmt und eine Stunde bei dieser Temperatur weitergerührt.

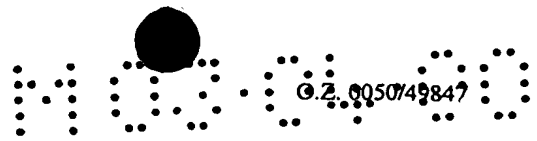
Das erhaltene Produkt stellt ein anionisches Tensid dar. Eine wässrige Lösung der Substanz in Wasser hat bei einer Konzentration von 1 g/l eine Oberflächenspannung von 28,9 mN/m, gemessen nach DIN 53914.



Beispiel 8, Alkylethersulfat.

480 g des gemäß Beispiel 4 hergestellten Fettalkoholethoxylat-Gemisches werden in einem Rührgefäß unter Stickstoff auf 60°C erwärmt und langsam mit 146 konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Dabei soll die Temperatur 65°C nicht übersteigen. Gegen Ende der Zugabe wird der Ansatz auf 70°C erwärmt und eine Stunde bei dieser Temperatur weitergerührt.

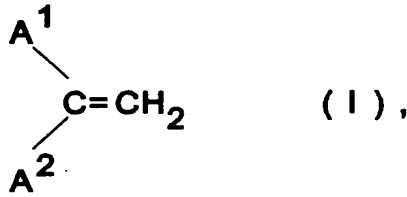
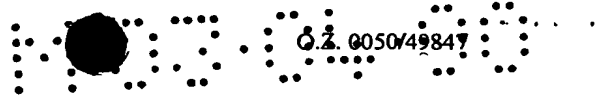
Das erhaltene Produkt stellt ein anionisches Tensid dar. Eine wässrige Lösung der Substanz in Wasser hat bei einer Konzentration von 1 g/l eine Oberflächenspannung von 34,9 mN/m, gemessen nach DIN 53914.



5

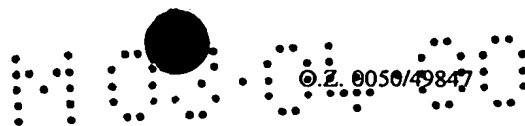
Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Tensidalkoholen, die besonders vorteilhafte Eigenschaften im Hinblick auf Ökotoxizität und Bioabbaubarkeit aufweisen, und von entsprechenden Tensidalkoholethern durch
- 10
- a) Dimerisierung von Olefingemischen,
b) Derivatisierung zu primären Alkoholen, und
c) gegebenenfalls anschließende Alkoxylierung,
dadurch gekennzeichnet, daß man ein Olefingemisch einsetzt,
- 15
- das 30 bis 80 Gew.-% lineare Hexenisomere und insgesamt mindestens 60 Gew.-% Hexenisomere enthält.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Hexenisomeren-Gemisch eingesetzt wird, das Dimerpropen und lineare Hexene im
- 20
- Gewichtsverhältnis von 0,3:1 bis 1:0,1 enthält.
3. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Verfahrensschritt a), die Dimerisierung, heterogenkatalysiert durchgeführt wird.
- 25
4. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Dimerisierungskatalysator einsetzt, der wenigstens ein Element der VIII. Nebengruppe des periodischen Systems enthält, und man die Katalysatorzusammensetzung und die Reaktionsbedingungen so
- 30
- wählt, daß ein Dimerengemisch erhalten wird, welches weniger als 10 Gew.-% von Verbindungen enthält, die ein Strukturelement der Formel II (Vinylidengruppe)



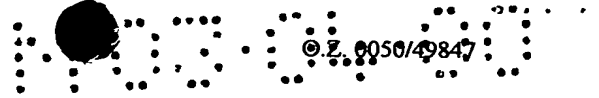
worin A¹ und A² aliphatische Kohlenwasserstoffreste sind, aufweisen.

- 5
5. Olefingemische, herstellbar nach dem Verfahrensschritt a) des Verfahrens des Anspruchs 1.
6. Olefingemische gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Anteil von über 85%, insbesondere über 90% - von Komponenten mit Verzweigungen und einen geringen Anteil - in der Regel unter 15, insbesondere unter 10% - unverzweigter Olefine enthalten.
7. Olefingemische gemäß mindestens einem der Ansprüche 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß an den Verzweigungsstellen der Hauptkette überwiegend Gruppen mit (y-4) und (y-5) C-Atomen gebunden sind, wobei y die Kohlenstoffatom-Anzahl des dimerisierten Monomers ist.
- 15
8. Olefingemische gemäß mindestens einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die verzweigten Komponenten des Dimerisierungsgemisches im Bereich von 1/4 bis 3/4, vorzugsweise von 1/3 bis 2/3, der Kettenlänge ihrer Hauptkette eine Verzweigung, oder zwei Verzweigungen an benachbarten C-Atomen, aufweisen.
9. Olefingemische gemäß mindestens einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß an den Verzweigungsstellen der Hauptkette überwiegend Gruppen mit einem oder zwei C-Atomen gebunden sind.
- 25
10. Olefingemische gemäß mindestens einem der Ansprüche 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß bei den verzweigten Komponenten das Verhältnis der aliphatischen zu olefinischen Wasserstoffatomen im Bereich von
- 30

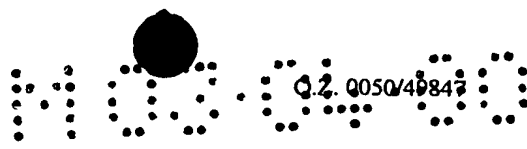


$H_{\text{aliph.}} : H_{\text{olefin.}} = 47 : 1$ bis $11 : 1$ liegt, wobei n die Kohlenstoffatom-Anzahl des bei der Dimerisierung erhaltenen Olefins ist.

- 5 11. Olefingemische gemäß mindestens einem der Ansprüche 5 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß bei den verzweigten Komponenten das Verhältnis der aliphatischen zu olefinischen Wasserstoffatomen im Bereich von $H_{\text{aliph.}} : H_{\text{olefin.}} = 23 : 1$ bis $14 : 1$ liegt.
- 10 12. Tensidalkohole und deren Alkoxylierungsprodukte, herstellbar nach den Verfahrensschritten a), b) und gegebenenfalls c) des Verfahrens des Anspruchs 1.
- 15 13. Tensidalkohole und deren Alkoxylierungsprodukte gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Verzweigungsgrad zwischen 2,0 und 3,0 aufweisen.
14. Verwendung der Tensidalkohol-Alkoxylierungsprodukte des Anspruchs 12 als nichtionische Tenside.
- 20 15. Verwendung der Tensidalkohole des Anspruchs 12 zur Herstellung von Tensiden.
- 25 16. Verwendung der Tensidalkohole des Anspruchs 12 zur Herstellung von Alkanolglycosid- und polyglycosid-Gemischen durch ein- oder mehrfache Umsetzung (Glycosidierung, Polyglycosidierung) mit Mono-, Di- oder Polysacchariden unter Ausschluß von Wasser unter Säurekatalyse oder mit O-Acetylsaccharid-haliden.
- 30 17. Verwendung der Tensidalkohole und deren Alkoxylierungsprodukte des Anspruchs 12 zur Herstellung oberflächenaktiver Sulfate durch Veresterung derselben mit Schwefelsäure oder Schwefelsäurederivaten zu sauren Alkylsulfaten oder Alkylethersulfaten.



18. Verwendung der Tensidalkohole und deren Alkoxylierungsprodukte des Anspruchs 12 zur Herstellung oberflächenaktiver Phosphate durch Veresterung derselben mit Phosphorsäure oder ihren Derivaten zu sauren Alkylphosphaten bzw. Alkyletherphosphaten.



5

Zusammenfassung

10

Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von Tensidalkoholen und Tensidalkoholethern, die sich u.a. sehr gut als Tenside bzw. zur Herstellung von Tensiden eignen. Dabei werden, ausgehend von Olefingemischen mit einem definierten Mindestgehalt linearer Hexene Gemische mit einem überwiegenden Anteil verzweigter Dodecene hergestellt, die anschließend zu Tensidalkoholen derivatisiert und danach gegebenenfalls alkoxyliert werden.

15

Das bei dem Verfahren erhaltene Tensidalkohol-Gemisch weist einen Verzweigungsgrad von 2,0 bis 3,0 auf und zeigt insbesondere vorteilhafte Eigenschaften in Bezug auf Ökotoxizität und Bioabbaubarkeit.

20

Beschrieben wird ferner die Verwendung der Tensidalkohole und Tensidalkoholether zu Tensiden durch Glycosidierung oder Polyglycosidierung, Sulfatierung oder Phosphatierung.

